

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

RECEIVED

24 JAN 2003

WIPO

PCT

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-003177

[ST.10/C]:

[JP2002-003177]

出 願 人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社

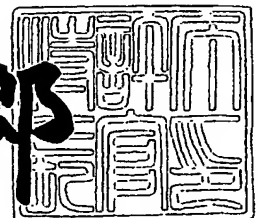
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年11月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3090911

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P153799

【提出日】 平成14年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 45/28

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 吉川 享志

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【ブルーフの要否】 要

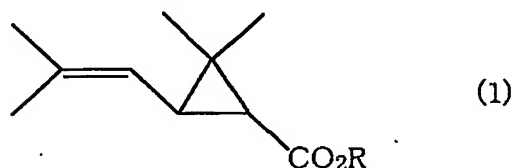
【書類名】 明細書

【発明の名称】 3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法

【特許請求の範囲】

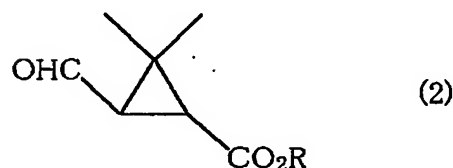
【請求項 1】

ルテニウム化合物の存在下に、一般式 (1)



(式中、Rは、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類と過ヨウ素酸類とを反応させることを特徴とする一般式 (2)



(式中、Rは上記と同一の意味を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法。

【請求項 2】

ルテニウム化合物が、ルテニウム金属、ルテニウム酸化物、ハロゲン化ルテニウム、ルテニウム錯体または過ルテニウム酸塩である請求項 1 に記載の 3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法。

【請求項 3】

反応で副生するヨウ素酸類を過ヨウ素酸類に変換、回収し、回収した過ヨウ素酸類を反応に再使用する請求項 1 に記載の 3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

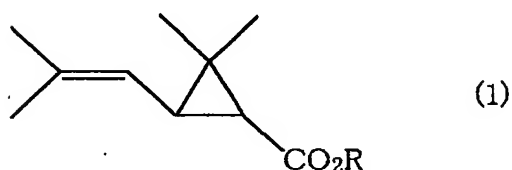
【発明の属する技術分野】

本発明は、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般式 (1)

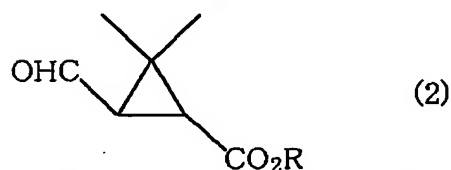


(式中、Rは、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類は、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤等の合成中間体として、極めて重要な化合物であり、また上記一般式(1)で示される3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類を鍵化合物として、シクロプロパン環に結合した2-メチル-1-プロペニル基を種々のアルケニル基に置換した類縁体および該類縁体を用いた家庭用防疫薬、殺虫剤等も数多く開発されている。

【0003】

かかるシクロプロパン環に結合した2-メチル-1-プロペニル基を種々のアルケニル基に置換した類縁体を製造する方法としては、例えば一般式(2)



(式中、Rは上記と同一の意味を表わす。)

で示される3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体とウィッティヒ試剤とを反応させる方法(J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 13, 561 (1977))が知られており、上記一般式(2)で示される3, 3-ジメチル-2-

ーホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体は、前記類縁体の合成において、きわめて重要な化合物である。

【0004】

従来、一般式(2)で示される3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法としては、例えば上記一般式(1)で示される3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類を四酸化オスミウム触媒の存在下に酸化する方法(J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 13, 561 (1977))、上記一般式(1)で示される3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類をオゾン酸化する方法(特公昭46-24695号公報)等が知られている。しかしながら、毒性の高い四酸化オスミウムやオゾンを用いているという点で、いずれも工業的な製造方法とは言えなかった。

【0005】

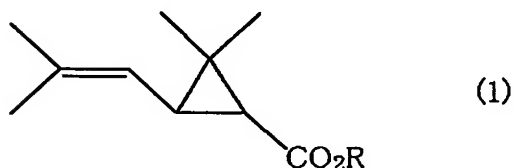
【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者は、上記一般式(2)で示される3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の工業的な製造方法について鋭意検討したところ、ルテニウム化合物の存在下に、上記一般式(1)で示される3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類と過ヨウ素酸類とを反応させることにより、良好な収率で、目的とする一般式(2)で示される3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体が見出され、本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】

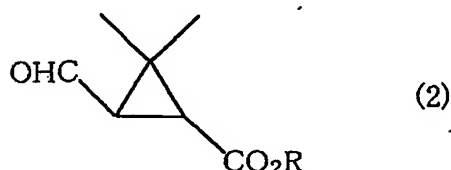
すなわち本発明は、ルテニウム化合物の存在下に、一般式(1)



(式中、Rは、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていても

よいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類と過ヨウ素酸類とを反応させることを特徴とする一般式 (2)



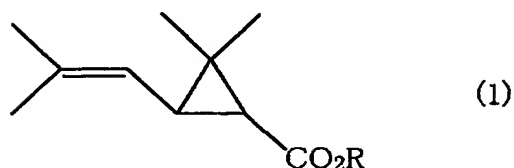
(式中、R は上記と同一の意味を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

一般式 (1)



で示される 3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類 (以下、カルボン酸類 (1) と略記する。) の式中、R は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。

【0008】

置換されていてもよいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の炭素数 1~10 の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基およびこれらアルキル基に、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基、例えばベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基等の置換基が置換した、例えばクロロメチル基、

フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、フェノキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等が挙げられる。

【0009】

置換されていてもよいアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等およびこれらフェニル基、ナフチル基等を構成する芳香環に、例えば上記置換されていてもよいアルキル基、上記アルコキシ基、上記アリールオキシ基、上記アラルキルオキシ基等の置換基が置換した、例えば2-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基等が挙げられる。

【0010】

置換されていてもよいアラルキル基としては、上記置換されていてもよいアルキル基と上記置換されていてもよいアリール基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、フェニルエチル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

【0011】

かかるカルボン酸類(1)としては、例えば3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-プロピル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-ブチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソブチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シ

クロプロパンカルボン酸フェニル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(1-ナフチル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-ナフチル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)等が挙げられる。

【0012】

かかるカルボン酸類(1)は、その分子内に2つの不斉炭素原子を有しており、4種類の異性体が存在するが、本発明には、それら異性体の単独または混合物の何れも用いることができる。

【0013】

ルテニウム化合物としては、例えばルテニウム金属、例えば酸化ルテニウム(IV)等のルテニウム酸化物、例えば塩化ルテニウム(III)、臭化ルテニウム(III)等のハロゲン化ルテニウム、例えばトリス(アセチルアセトナート)ルテニウム(II)、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、ジクロロ(p-シメン)ルテニウム(II)ダイマー、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム(II)ダイマー、ベンゼンルテニウム(II)クロリドダイマー、トリス(2, 2'-ビピリジル)ジクロロルテニウム(II)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)、カルボニルジヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)、トリルルテニウムドデカカルボニル(0)等のルテニウム錯体、例えば過ルテニウム酸(VII)テトラ(n-プロピル)アンモニウム等の過ルテニウム酸塩等が挙げられる。

【0014】

かかるルテニウム化合物は、例えば活性炭、シリカ、アルミナ等に担持されたものであってもよく、また、無水物でもよいし、水和物でもよい。

【0015】

ルテニウム化合物の使用量としては、カルボン酸類(1)に対して、通常0.05モル%以上、好ましくは0.1モル%以上であり、その上限は特にないが、あまり多すぎると経済的に不利になりやすいので、実用的には、10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0016】

過ヨウ素酸類としては、その水溶液が中性～酸性を示す過ヨウ素酸類であればよく、遊離の過ヨウ素酸である、パラ過ヨウ素酸(H_5IO_6)やメタ過ヨウ素酸(HIO_4)の他、例えばメタ過ヨウ素酸リチウム(LiIO_4)、メタ過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO_4)、メタ過ヨウ素酸カリウム(KIO_4)、メタ過ヨウ素酸バリウム($\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$)、メタ過ヨウ素酸カルシウム($\text{Ca}(\text{IO}_4)_2$)、メタ過ヨウ素酸テトラブチルアンモニウム($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NIO}_4$)等のメタ過ヨウ素酸塩等が挙げられる。また、例えばパラ過ヨウ素酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$)、ジメソ過ヨウ素酸カリウム($\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$)等のその水溶液がアルカリ性を示す過ヨウ素酸塩は、例えば硝酸、硫酸等の酸と反応させて、メタ過ヨウ素酸塩あるいは過ヨウ素酸に変換した後、用いることができる。この場合、変換後のメタ過ヨウ素酸塩を酸との反応液から取り出して、本発明に用いてもよいし、該反応液から取り出すことなく、該反応液をそのまま本発明に用いてもよい。その水溶液がアルカリ性を示す過ヨウ素酸塩と反応させる酸の使用量としては、該過ヨウ素酸塩に対して、通常2～5モル倍の範囲である。

【0017】

かかる過ヨウ素酸類の中には、水和物が存在するものがあるが、本発明には、無水物を用いてもよいし、水和物を用いてもよい。

【0018】

過ヨウ素酸類の使用量としては、カルボン酸類(1)に対して、通常2モル倍以上であり、上限は特にないが、あまり多すぎると、目的物がさらに酸化されや

すくなるため、実用的には、カルボン酸類(1)に対して、10モル倍以下、好ましくは5モル倍以下である。

【0019】

カルボン酸類(1)と過ヨウ素酸類との反応は、通常溶媒中で実施される。溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒、例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒等の有機溶媒および水の単独または混合溶媒が挙げられ、好ましくは水に不溶の有機溶媒と水との混合溶媒が挙げられる。その使用量は、カルボン酸類(1)に対して、通常2重量倍以上、好ましくは5重量倍以上である。その上限は特にはないが、容積効率等を考慮すると、実用的には、カルボン酸類(1)に対して、100重量倍以下である。

【0020】

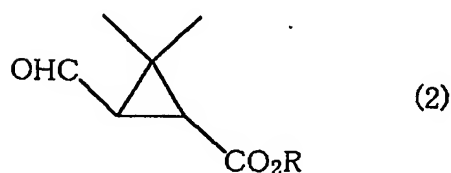
反応温度は、通常 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5\sim 15^{\circ}\text{C}$ である。

【0021】

本反応は、通常カルボン酸類(1)、ルテニウム化合物および過ヨウ素酸類を混合、接触させればよく、その混合順序は特に制限されない。

【0022】

反応終了後、反応液中に不溶分が存在する場合は、例えば該不溶分を濾別するか、もしくは水を加えて該不溶分を溶解させた後、必要に応じて水および/または水に不溶の有機溶媒を加え、分液処理することにより、目的とする一般式(2)



(式中、Rは上記と同一の意味を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体（以下、カルボン酸誘導体（2）と略記する。）を含む有機層が得られる。該有機層を、必要に応じて、例えばチオ硫酸ナトリウム水溶液等で洗浄した後、濃縮処理することにより、カルボン酸誘導体（2）を取り出すことができる。取り出したカルボン酸誘導体（2）は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ等の通常の精製手段により、さらに精製してもよい。

【 0 0 2 3 】

濾別した不溶分や分液処理して得られる水層は、カルボン酸類（1）と過ヨウ素酸類との反応で副生するヨウ素酸類（以下、副生ヨウ素酸類と略記する。）を含んでおり、副生ヨウ素酸類を過ヨウ素酸類に変換し、本発明に再使用することが、経済的であり、またヨウ素含有廃棄物削減となるため、環境負荷の面でも好ましい。

【 0 0 2 4 】

副生ヨウ素酸類を過ヨウ素酸類に変換する方法としては、例えば副生ヨウ素酸類と酸化剤をアルカリの存在下に反応させて、その水溶液がアルカリ性を示す過ヨウ素酸類とし、次いで硝酸、硫酸等の酸を作用させて、過ヨウ素酸類とする方法が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

酸化剤としては、例えば次亜塩素酸ナトリウム等の次亜ハロゲン酸塩、例えば塩素、臭素等のハロゲン、例えばペルオキシ二硫酸カリウム等のペルオキシ二硫酸塩等が挙げられ、その使用量は、副生ヨウ素酸類に対して、通常 1～10 モル倍である。アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられ、その使用量は、副生ヨウ素酸類に対して、通常 0.5～10 モル倍である。かかるアルカリは、通常水溶液が用いられる。

【 0 0 2 6 】

副生ヨウ素酸類と酸化剤との反応の反応温度は、通常 50～100℃である。

【 0 0 2 7 】

前記不溶分と酸化剤とを反応させる場合は、通常水中で反応が実施される。水の使用量は、不溶分に対して、通常 2～10 重量倍である。前記水層と酸化剤を

反応させる場合は、通常そのままその両者を接触、混合すればよいが、必要に応じて水を加えてもよい。

【0028】

副生ヨウ素酸類と酸化剤を反応させた後、例えば反応液を冷却することにより、その水溶液がアルカリ性を示す過ヨウ素酸塩が結晶として得られる。その水溶液がアルカリ性を示す過ヨウ素酸塩は、例えば硝酸、硫酸等を作用させて、過ヨウ素酸類とした後、本発明に用いればよい。酸の使用量は、該過ヨウ素酸塩に対して、通常2～5モル倍である。

【0029】

かくして得られるカルボン酸誘導体(2)としては、例えば3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸n-プロピル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸n-ブチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸フェニル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(1-ナフチル)、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2-ナフチル)、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)等が挙げられる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、分析は、ガスクロマトグラフィによりおこなった（内部標準法）。

【0031】

実施例 1

メタ過ヨウ素酸ナトリウム 10.8 g に水 33 g を加え、内温 0℃ に調整し、酸化ルテニウム(IV)水和物 6 mg を加えた。これに、トランス-3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 4.1 g およびトルエン 41 g を加え、内温 0℃ で 12 時間攪拌、保持し、反応させた。副生ヨウ素酸ナトリウムを含む不溶分を濾別し、トルエンで濾別した不溶分を洗浄し、先に得た濾液と洗浄液とを混合した後、分液処理し、水層とトランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。該有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄処理し、洗浄後の有機層 70.5 g を得た。含量：4.6 重量%、収率：92%。なお、トランス-3, 3-ジメチル-2-カルボキシシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率 3% で副生していた。

【0032】

濾別した不溶分と前記水層を混合し、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 11 に調整し、内温 80℃ に昇温して、溶解させた。活性炭を加えて、攪拌後、活性炭を濾別し、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 13.5 g および 13.5 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 41.7 g を加え、内温 80℃ で 4 時間攪拌、保持した。その後、内温 0℃ に冷却し、析出した結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥し、パラ過ヨウ素酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{H}_2\text{I O}_6$) 14.6 g を得た。用いたメタ過ヨウ素酸ナトリウムを基準とした回収率は、98%であった。

【0033】

実施例 2

実施例 1 で回収したパラ過ヨウ素酸ナトリウム 14.6 g と別途ヨウ素酸ナトリウムから調製したパラ過ヨウ素酸ナトリウム 0.2 g との混合物に、水 33 g

を加え、さらに60重量%硝酸10.4gを加え、内温70℃に昇温し、溶解、反応させ、メタ過ヨウ素酸ナトリウムおよび/またはメタ過ヨウ素酸を含む溶液を得た。内温0℃に冷却し、酸化ルテニウム(IV)水和物6.3mgを加え、トランス-3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル4.1gおよびトルエン41gを加え、同温度で25時間攪拌、保持し、反応させた。副生ヨウ素酸ナトリウムを含む不溶分を濾別し、トルエンで濾別した不溶分を洗浄し、先に得た濾液と洗浄液とを混合した後、分液処理し、水層とトランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。該有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄処理し、洗浄後の有機層64.7gを得た。含量:4.9重量%、収率:90%。なお、トランス-3,3-ジメチル-2-カルボキシシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率3%で副生していた。

【0034】

濾別した不溶分と水層とを混合し、30重量%水酸化ナトリウム水溶液で、pH11に調整し、内温80℃で溶解させた。活性炭0.1gを加え、攪拌後、活性炭を濾過した後、30重量%水酸化ナトリウム水溶液13.5gおよび13.5重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液41.7gを加え、内温80℃で4時間攪拌した。内温0℃に冷却し、析出した結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥し、パラ過ヨウ素酸ナトリウム14.4gを得た。実施例1で用いたメタ過ヨウ素酸ナトリウムを基準とした回収率は、97%であった。

【0035】

実施例3

メタ過ヨウ素酸ナトリウム10.8gに水33gを加え、懸濁させ、内温0℃に調整し、塩化ルテニウム(III)水和物9.1mgを加えた。これに、トランス-3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル4.1gおよびトルエン41gを加え、内温0℃で18時間攪拌、保持し、反応させた。副生ヨウ素酸ナトリウムを含む不溶分を濾別し、濾別した不溶分をトルエンで洗浄し、先に得た濾液と洗浄液とを混合した後、分液処理し、水層とトランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸

メチルを含む有機層を得た。該有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、洗浄後の有機層 57.7 g を得た。含量：5.6 重量%、収率：91%。なお、トランス-3,3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率 2% で副生していた。

【0036】

実施例 4

メタ過ヨウ素酸ナトリウム 10.8 g に水 33 g を加え、懸濁させ、内温 0℃ に調整し、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II) 10.4 mg を加えた。これに、トランス-3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 4.1 g およびトルエン 21 g を加え、内温 0℃ で 8 時間攪拌、保持し、反応させた。副生ヨウ素酸ナトリウムを含む不溶分を濾別し、濾別した不溶分をトルエンで洗浄し、先に得た濾液と洗浄液とを混合した後、分液処理し、水層とトランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。該有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、洗浄後の有機層 55.2 g を得た。含量：5.9 重量%、収率：91%。なお、トランス-3,3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率 3% で副生していた。

【0037】

実施例 5

実施例 4 において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II) 10.4 mg に代えて、5 重量%ルテニウム/活性炭 91.4 mg を用い、反応時間を 10 時間とした以外は、実施例 4 と同様に実施して、トランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層 55.2 g を得た。含量：5.5 重量%、収率：85%。なお、トランス-3,3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率 4% で副生していた。

【0038】

実施例 6

実施例 4 において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II) 10.4 mg に代えて、ジクロロ(p-シメン)ルテニウム(II)ダイマー 13.4 mg を用

い、反応時間を9時間とした以外は、実施例4と同様に実施して、トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層54. 5 gを得た。含量: 5. 4重量%、収率: 83%。なお、トランス-3, 3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率2%で副生していた。

【0039】

実施例7

実施例4において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)10. 4 mgに代えて、ベンゼンルテニウム(II)クロリドダイマー5. 5 mgを用い、反応時間を12時間とした以外は、実施例4と同様に実施して、トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層54. 7 gを得た。含量: 5. 3重量%、収率: 82%。なお、トランス-3, 3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率4%で副生していた。

【0040】

実施例8

実施例4において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)10. 4 mgに代えて、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)42 mgを用いた以外は、実施例4と同様に実施して、トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層52. 2 gを得た。含量: 5. 6重量%、収率: 82%。なお、トランス-3, 3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率5%で副生していた。

【0041】

実施例9

実施例4において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)10. 4 mgに代えて、トリス(アセチルアセトナート)ルテニウム(III)18. 1 mgを用い、反応時間を11時間とした以外は、実施例4と同様に実施して、トランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層52. 4 gを得た。含量: 5. 7重量%、収率: 85%。なお、トランス-3

、3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率1%で副生していた。

【0042】

実施例10

実施例4において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)10.4mgに代えて、カルボニルジヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)41.5mgを用い、反応時間を7時間とした以外は、実施例4と同様に実施して、トランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層58.9gを得た。含量:5.0重量%、収率:84%。なお、トランス-3,3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率7%で副生していた。

【0043】

実施例11

実施例4において、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)10.4mgに代えて、過ルテニウム酸(VII)テトラ(n-プロピル)アンモニウム15.4mgを用い、反応時間を6時間とした以外は、実施例4と同様に実施して、トランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層52.6gを得た。含量:5.6重量%、収率:83%。なお、トランス-3,3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルが、収率3%で副生していた。

【0044】

実施例12

パラ過ヨウ素酸(H_5IO_6)11.5gに水33gを加え、懸濁させ、内温0℃に調整し、酸化ルテニウム(IV)水和物6.1mgを加えた。これに、トランス-3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル4.1gおよびトルエン41gを加え、内温0℃で12時間攪拌、保持し、反応させた。反応液を分液処理し、水層とトランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。該有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、洗浄後の有機層70.1gを得た。含量

: 4. 6 重量%、収率: 9.1%。なお、トランス-3, 3-ジメチル-2-カルボキシルシクロプロパンカルボン酸メチルの副生は検出限界以下であった。

【0045】

水層に、活性炭0.1gを加えて、攪拌後、活性炭を濾別し、30重量%水酸化ナトリウム水溶液でpH12に調整した。内温80℃に昇温し、30重量%水酸化ナトリウム水溶液13.6gおよび13.5重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液41.9gを加え、同温度で4時間攪拌、保持した。内温0℃に冷却し、析出した結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥し、パラ過ヨウ素ナトリウム($\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$)14.1gを得た。用いたパラ過ヨウ素酸を基準とした回収率は、95%であった。

【0046】

実施例13

メタ過ヨウ素酸ナトリウム10.8gに水33gを加え、内温0℃に調整し、酸化ルテニウム(IV)水和物6mgを加えた。これに、トランス-3, 3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸4.1gおよびトルエン21gを加え、内温0℃で23時間攪拌、保持し、反応させた。副生ヨウ素酸ナトリウムを含む不溶分を濾別し、トルエンで濾別した不溶分を洗浄し、先に得た濾液と洗浄液とを混合した後、分液処理し、水層とトランス-3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。該有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄処理し、洗浄後の有機層56.7gを得た。含量: 2.0重量%、収率: 35%。

【0047】

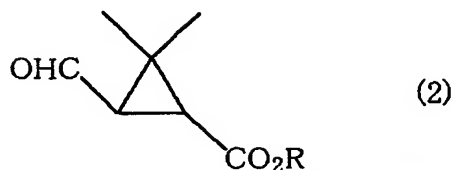
【発明の効果】

本発明によれば、毒性の高いオゾンや四酸化オスミウムを用いることなく、工業的に有利に3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体を製造することができる。また、反応で副生するヨウ素酸類を過ヨウ素酸類として回収し、回収した過ヨウ素酸類を本発明に再使用できるため、経済性の観点や環境負荷の観点からも有利な製造方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

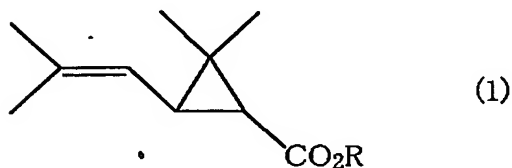
【課題】 一般式 (2)



(式中、Rは、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の工業的な製造方法を提供すること。

【解決手段】ルテニウム化合物の存在下に、一般式 (1)



(式中、Rは上記と同一の意味を表わす。)

で示される3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類と過ヨウ素酸類とを反応させることを特徴とする一般式 (2)

で示される3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸誘導体の製造方法。

【選択図】 なし

特2002-003177

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社